

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-221135

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/28

(21)Application number : 04-027644

(71)Applicant : KANZAKI PAPER MFG CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1992

(72)Inventor : MINAMI TAKEHIRO
MANDOU RITSUO
ISHIDA KATSUHIKO

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thermal recording material markedly improved in the storage stability of a recording image, especially, in the plasticizer resistance and oil resistance thereof and extremely reduced in the yellowing of a background part against light exposure.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a recording layer utilizing the reaction of a colorless or light-colored basic dye with a developer capable of developing a color is provided on a support, at least one kind of a component selected from a novolac type epoxy resin, glycidyl diether or diester compd. using a benzene ring as a nucleus and a bisphenol A type epoxy resin is added to the recording layer. Microcapsules including an ultraviolet absorber and substantially having no color forming capacity are added to a protective layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094623

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J.P.)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-221135

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/28		8656-2H 8656-2H 8656-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 C 1 0 1 E 1 1 2
審査請求 未請求 請求項の数3(全 13 頁)				

(21)出願番号 特願平4-27644

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000192682

神崎製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目9番8号

(72)発明者 岡 毅弘

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎

製紙株式会社神崎工場内

(72)発明者 高道 律雄

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎

製紙株式会社神崎工場内

(72)発明者 石田 勝彦

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎

製紙株式会社神崎工場内

(74)代理人 弁理士 盛見 勝

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【目的】記録像の保存安定性、特に耐可塑性、耐油性が著しく改善され、しかも光暴露に対して地肌部の黄変が極めて少ない感熱記録体を提供する。

【構成】支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色し得る呈色剤との呈色反応を利用した感熱記録体において、記録層中にノボラック型エポキシ樹脂、ベンゼン環を核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物、ジフェニルスルホン核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物及びビスフェノールA型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有し、保護層中には、紫外線吸収剤を内包した實質的に発色能のないマイクロカプセルを含有せしめた感熱記録体。

(2)

特開平5-221135

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層、および保護層を順次設けた感熱記録体において、記録層中にノボラック型エポキシ樹脂、ベンゼン環を核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物、ジフェニルスルホン等を核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物及びビスフェノールA型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有し、保護層中には、紫外線吸収剤を内包した實質的に発色能のないマイクロカプセルを含有せしめたことを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】マイクロカプセルの平均粒子径が、1～3μmである請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】マイクロカプセルが、ポリウレタン・ポリウレア樹脂またはアミノアルデヒド樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルである請求項1または2記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録体に関し、特に記録像の保存安定性、及び地肌部の耐光性に優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】無色ないしは淡色の塩基性染料と有機または無機の呈色剤との呈色反応を利用し、熱により両発色物質を接触させて記録像を得ようとした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず幅広い分野において使用されている。

【0003】例えばその利用分野の1つとして、小売店等のPOS (point of sales) システム用の感熱記録ラベルが挙げられるが、同システム化の拡大に伴って、従来のように短期間でその使命を終える食品用ラベルとは別に長期間にわたって商品に添付され使用される用途が増大している。しかし、このような用途では水、ラップ類、油などに触れることが多く、また長期にわたって室内光や太陽光に曝されることも多く、その影響で感熱ラベルの記録像（印字）が褪色したり地肌部が黄変したりして、結果的に商品イメージをも著しく損なってしまう。このため、感熱記録体には耐水性、耐可塑剤性、耐油性、耐光性等に対する保存性を備えることが強く要請されている。

【0004】従来より、記録像の保存性を改良するために、記録層上にフィルム形成能を有し耐薬品性のある樹脂の水性エマルジョンを塗布する方法（特開昭54-128347号公報）、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物を塗布する方法（実開昭56-125354号公報）等が提案されている。また記録層中に各種の保存性改良剤を添加する方法も提案されているが、い

2

れの場合も改良に伴って記録濃度が低下したり、記録層の白濁度が低下する等新たな欠点が付随し、満足すべき結果が得られていない。また感熱記録体の地肌部の光による黄変を防止する目的として、微粉砕した紫外線吸収剤を感熱記録層中や保護層中に添加する方法が提案されているが、微粉砕した紫外線吸収剤を感熱記録層中に含有させた場合、紫外線の吸収効率が悪いため十分な効果を得られず、また使用量を増加すると地肌カブリを生じたり、或いは記録濃度の低下を起こしてしまう。保護層中に微粉砕した紫外線吸収剤を含有させると、紫外線吸収剤が可塑剤や油脂類等の影響で溶出して保護層の機能を損ない、結果として記録像の保存性が低下してしまう。このため、充分に満足すべき耐光性を得るに至っていないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録層上に保護層を有する感熱記録体において、記録像の保存安定性、特に耐可塑剤性、耐油性が著しく改善され、しかも光暴露に対して地肌部の黄変の極めて少ない感熱記録体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色し得る呈色剤との呈色反応を利用した感熱記録体において、記録層中にノボラック型エポキシ樹脂、ベンゼン環を核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物、ジフェニルスルホン等を核としたグリシジルエーテルまたはグリシジルエステル化合物及びビスフェノールA型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有し、保護層中には、紫外線吸収剤を内包した實質的に発色能のないマイクロカプセルを含有せしめることにより、記録像の保存安定性、特に耐可塑剤性、耐油性が著しく改善され、しかも光暴露に対して地肌部の黄変が極めて少ないことを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】

【作用】本発明で記録層中に含有されるエポキシ基を有する化合物の具体例としては、例えば下記が挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン置換フェノールノボラック型エポキシ樹脂、1,4-ジ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、1,4-ジグリシジルベンゼン、1,4-ジ(グリシジルオキシ)ベンゼン、1,4-ジ(グリシジルオキシ)-3,6-ジプロモベンゼン、1,4-ジ(グリシジルオキシ)-3,6-ジクロロベンゼン、1,4-ジ(グリシジルオキシ)-3-メチルベンゼン、1,4-ジ(グリシジルオキシ)-3-メトキシベンゼン、1,4-ジ(2-グリシジルオキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ジ(4-グリシジルオキシブトキシ)ベンゼン、1,4-ジ(2-グリシジルオ

(3)

特開平5-221135

3

キシエトキシ) - 3, 6-ジプロモベンゼン, 1, 4-ジ(2-グリシジルオキシエトキシ) - 3, 6-ジクロロベンゼン, 1, 4-ジ(2-グリシジルオキシエトキシ) - 3-メチルベンゼン, 1, 4-ジグリシジルフタレート, 1, 4-ジグリシジル-3-メチルフタレート, 1, 4-ジグリシジル-3-メトキシフタレート, 1, 4-ジグリシジル-3-エトキシフタレート, 1, 4-ジ(2-グリシジルオキシエチル)フタレート, グリシジルオキシベンゼン, モノグリシジルフタレート, モノグリシジルトレフタレート, 1-フェノキシ-1, 4-グリシジルオキシ-3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデカン, ビスフェノールAとエピクロロヒドリンあるいはテトラプロモビスフェノールAとエピクロロヒドリンを縮合して得られたビスフェノールA型エポキシ樹脂, 4-(1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン, 4-グリシジルジフェニルスルホン, 4-(3, 4-エポキシブチル)ジフェニルスルホン, 4-(2, 3-エポキシブチル)ジフェニルスルホン, 4-(1, 2-エポキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシジフェニルスルホン, 4-(3, 4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン, 4-(2, 3-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-プロモジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-メチルジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-エチルジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-2', 4'-ジメチルジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-2', 4'-ジクロロジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-n-プロピル)ジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-イソプロピルジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-(tert-ブチル)ジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-イソアミルジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-4'-n-ペンチルオキシジフェニルスルホン, 4-グリシジルオキシ-2', 4'-ジメトキシジフェニルスルホン, 4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン, 4, 4'-ジグリシジルオキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルスルホン, 4, 4'-ジグリシジルオキシ-2, 2'-ジプロモジフェニルスルホン, 4, 4'-ジグリシジルオキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン, 4, 4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)ジフェニルスルホン, 4, 4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ) - 3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン, 4, 4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ) - 3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン, 4, 4'-ビス

4

(3, 4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン, 4-[(2, 3-エポキシ-2-メチル)プロピルオキシ]フェニル-4'-(ベンジルオキシ)フェニルスルホン等。勿論、これらに限られるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。これらのエポキシ化合物のうちでも軟化点が65~100℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型樹脂、ハロゲン置換フェノールノボラック型樹脂、および4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホンは、特に耐可塑性に優れ、好ましく用いられる。

【0008】これらのエポキシ樹脂の使用量は、特に限定されないが、着色剤に対して、1~500重量%程度、好ましくは5~200重量%程度使用される。尚、これらのエポキシ樹脂はマイクロカプセルに内包させて使用しても良い。また、本発明のマイクロカプセル中に内包される紫外線吸収剤の具体例としては、例えば下記が挙げられる。

フェニルサリシレート, p-tert-ブチルフェニルサリシレート, p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤, 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン, 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン, 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン, 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤, 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール, 2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベ

(4)

特開平5-221135

5
 ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリ
 デシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾー
 ル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-
 5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-
 (2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチ
 ルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド
 ロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベ
 ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-
 (2'-エチルヘキシル)オキシフェニル)ベンゾト
 リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-(2'-エ
 チルヘブチル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、
 2-(2'-ヒドロキシ-4'-(2'-エチルオクチ
 ル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-
 ヒドロキシ-4'-(2'-プロピルオクチル)オキ
 シフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド
 ロキシ-4'-(2'-プロピルヘブチル)オキシフェ
 ニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ
 4'-(2'-プロピルヘキシル)オキシフェニル)ベ
 ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-
 (1'-エチルヘキシル)オキシフェニル)ベンゾト
 リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エ
 チルヘブチル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、
 2-(2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エチルオクチ
 ル)オキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-
 ヒドロキシ-4'-(1'-プロピルオクチル)オキ
 シフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド
 ロキシ-4'-(1'-プロピルヘブチル)オキシフェ
 ニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ
 4'-(1'-プロピルヘキシル)オキシフェニル)ベ
 ンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル
 5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒ
 ドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリ
 コール(分子重約300)との縮合物等のベンゾトリア
 ザール系紫外線吸収剤、2'-エチルヘキシル-2-シ
 アノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-
 シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等のシアノア
 クリレート系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6,6-テ
 トラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-
 ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジ
 ル)エステル、2-(3,5-ジ-tert-ブチル)マロ
 ン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-
 ピペリジル)エステル等のヒンダードアミン系紫外線吸
 収剤等。勿論、これらに限られるものではなく、また必
 要に応じて二種以上を併用することもできる。これらの
 紫外線吸収剤のうちでもベンゾトリアゾール系紫外線吸
 収剤が好ましく、特に2-(2'-ヒドロキシ-5'-メ
 チルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒ
 ドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェ
 ニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒ
 ドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベ

6
 ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-
 (2'-エチルヘキシル)オキシフェニル)ベンゾト
 リアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2
 H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ
 フェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール
 (分子重約300)との縮合物は、とりわけ顕著な耐光
 性改良効果を発揮するためより好ましく用いられる。

【0009】従来、地肌カブリや保存性の面で使用が困
 難であった低融点の紫外線吸収剤や常温で液体の紫外線
 吸収剤なども使用可能となるので、その選択の巾は、大
 きくひろげられる。

【0010】なお、紫外線吸収剤の使用量については特
 に限定するものではないが、記録層中の塩基性染料に対
 して好ましくは10～500重量%、より好ましくは2
 0～300重量%程度の範囲となるように調節するのが
 望ましい。本発明は、上記の如き特定のエポキシ化合物
 を記録層中に含有し、保護層中には、紫外線吸収剤を
 内包した実質的に発色能のないマイクロカプセルを含有
 せしめるところに重大な特徴を有するものである。尚、
 無色ないしは淡色の塩基性染料とともに紫外線吸収剤を
 内包せしめたマイクロカプセルを用いた感熱記録体や感
 圧記録体が従々提案されているが、これらのマイクロカ
 プセルは塩基性染料をも内包しているため、光の照射量
 の増加と共に着色現象を生ずるばかりか、長期にわたっ
 て十分な耐光性改良効果を発揮しえないものである。

【0011】本発明で用いるマイクロカプセルは、各種
 公知の方法で調製することができ、一般には上記の如き
 紫外線吸収剤を有機溶剤に溶解して得た芯物質(油性
 液)を水性媒体中に乳化分散し、油性液滴の周りに高分
 子物質からなる壁膜を形成する方法によって調製され
 る。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の具体例
 としては、例えばポリウレタン樹脂、ポリウレタ樹脂、
 ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート
 樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチ
 レン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチ
 レン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビ
 ニルアルコール等が挙げられる。これらのうちでも、特
 にポリウレタン・ポリウレタ樹脂あるいはアミノアルデ
 ヒド樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、耐
 熱性に優れるため、無機顔料の機能を果たしサーマルヘ
 ッドへのステッキング防止という優れた付随効果をも発
 揮する。しかも、他の壁膜からなるマイクロカプセルや
 通常の顔料に比較して屈折率が低く、かつ形状が球形で
 あるため、保護層中に多量に配合しても光の乱反射に起
 因する記録像の濃度低下(所謂、白化現象)を招く恐れ
 がないため好ましく用いられる。

【0012】ポリウレタン・ポリウレタ樹脂からなる壁
 膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート及
 びこれと反応するポリオール、或いは多価イソシアネー
 トとポリオールとの付加物等のカプセル壁膜材をカプセ

(5)

特開平5-221135

7

ル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解した水性媒体中に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0013】多価イソシアネート化合物としては、例えば m -フェニレンジイソシアネート、 p -フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4,4',4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。

【0014】またポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2,3-ジヒドロキシブタン、1,2-ジヒドロキシブタン、1,3-ジヒドロキシブタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパノジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、フェニルエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の脂肪族ポリオール、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、 p -キシリレングリコール、 m -キシリレングリコール、 α , α' -ジヒドロキシ- p -ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p , p' -ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、4,4'-イ

8

ソプロピリデンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-イソプロピリデンジフェノールのエチレンオキサイド付加物、4,4'-イソプロピリデンジフェノールのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0015】勿論、多価イソシアネート化合物及びポリオール化合物としては、上記化合物に限定されるものではなく、また、必要に応じて二種以上を併用することも可能である。なお、本発明で使用する多価イソシアネート化合物、又は、多価イソシアネート化合物とポリオール化合物との付加物のうちでも、分子中にイソシアネート基を三個以上有するものが特に好ましい。

【0016】アミノアルデヒド樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、芯物質乳化後に壁膜材を添加する処方であることにより、乳化物の粒径に左右されずに壁膜厚をコントロール出来る。本発明で使用されるアミノアルデヒド樹脂壁膜を有するカプセルは一般に、尿素、チオ尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、グアニジン、ビウレット、シアナミド等の少なくとも一種のアミン類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、グルタルアルデヒド、グリオキサール、フルラル等の少なくとも一種のアルデヒド類あるいはそれらを縮合して得られる初期縮合物等を使用した *in situ* 重合法によって製造される。

【0017】マイクロカプセル化に際して用いられる乳化剤（保護コロイド剤）としては、各種のアニオン、ノニオン、カチオン又は両性水溶性高分子化合物等が使用される。アニオン性高分子化合物としては、例えば $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OPO_3^{2-}$ 基等を有するアラビアゴム、カラギーナン、アルギン酸ソーダ、ペクチン酸、トラガcantガム、アーモンドガム、寒天等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸化セルロース、硫酸化メチルセルロース、カルボキシメチル化澱粉、リン酸化澱粉、リグニンスルホン酸等の半合成高分子化合物、無水マレイン酸（加水分解したものを含む）共重合体、アクリル酸、メタクリル酸あるいはクロトン酸の重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重合体及び共重合体、及びこれらの重合体または共重合体の部分アミド誘導体または部分エステル化物、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、リン酸変性ポリビニルアルコール等の合成高分子化合物等が挙げられる。更に具体的には、無水マレイン酸（加水分解したものを含む）共重合体としては、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、 α -メチルスチレン-無水

(5)

特開平5-221135

9

15

マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、メタクリルアミド-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体あるいはクロトン酸共重合体としては、アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体（以下、「共重合体」は略す）、アクリル酸エチル-アクリル酸、アクリル酸メチル-メタクリル酸、メタクリル酸メチル-アクリル酸、メタクリル酸メチル-メタクリル酸、アクリル酸メチル-アクリルアミド-アクリル酸、アクリロニトリル-アクリル酸、アクリロニトリル-メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート-アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸、酢酸ビニル-アクリル酸、酢酸ビニル-メタクリル酸、アクリルアミド-アクリル酸、アクリルアミド-メタクリル酸、メタクリルアミド-アクリル酸、メタクリルアミド-メタクリル酸、酢酸ビニル-クロトン酸等の共重合体等が挙げられ、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸共重合体としては、アクリル酸メチル-ビニルベンゼンスルホン酸（又はその塩）共重合体、酢酸ビニル-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、アクリルアミド-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、アクリロイルモルホリン-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ビニルピロリドン-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ビニルピロリドン-2-メチル-プロパンスルホン酸共重合体等が例示できる。

【0018】ノニオン性高分子化合物としては、例えば-OH基を有するヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、プルラン、可溶性デンプン、酸化デンプン等の半合成高分子化合物やポリビニルアルコール等の合成高分子化合物等が挙げられ、カチオン性高分子化合物としては、例えばカチオン変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、両性高分子化合物としては、例えばゼラチン等が挙げられる。

【0019】なお、乳化剤の使用量についても特に限定するものではないが、一般に、ポリウレタン・ポリウレア樹脂の場合は壁膜剤、紫外線吸収剤および有機溶剤の三者の合計に対して1~50重量%、好ましくは3~30重量%程度の範囲で調節すればよい。またアミノアルデヒド樹脂の場合は乳化剤の使用量が、一般に疎水性芯物質に対して1~20重量%、より好ましくは3~10重量%程度の範囲で調整される。

【0020】必要によりカプセルの芯物質として使用する有機溶剤としては特に限定されるものではなく、感圧複写紙の分野において用いられる種々の高沸点疎水性媒体から適宜選択して使用することができ、具体的には例えば、リン酸トリクレシル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、オレイン酸ブチル等のカルボン酸エステル類、各種脂肪酸アミド類、ジエチ

レングリコールジベンゾエート、モノイソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等のアルキル化ナフタレン類、1-メチル-1-フェニル-1-トリルメタン、1-メチル-1-フェニル-1-キシリルメタン、1-フェニル-1-トリルメタン等のアルキル化ベンゼン類、イソプロピルビフェニル等のアルキル化ビフェニル類、0-フェニルフェノールグリシジルエーテル等のキセノキシルカン類、トリメチロールプロパントリアクリレート等のアクリル酸エステル類、多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル、塩素化パラフィン、および灯油等が挙げられる。勿論、これらは二種以上を併用することもできる。尚、上記の如き高沸点疎水性媒体のうちでもリン酸トリクレシル、1-メチル-1-フェニル-1-キシリルメタン、および1-フェニル-1-トリルメタンは、本発明で使用する紫外線吸収剤との関係において優れた溶解性を発現するため好ましい。また、一般にカプセル壁膜材、紫外線吸収剤および有機溶剤の混合物の粘度が低い程、乳化後の粒径が小さくなり、また粒度分布もシャープになるため、必要に応じて、混合物の粘度を下げる目的で低沸点溶剤を併用することもできる。かかる低沸点溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、塩化メチレンなどが挙げられる。

【0021】有機溶剤の使用量については、使用する紫外線吸収剤の種類や添加量、さらには有機溶剤の種類等に応じて適宜調節すべきものであり特に限定するものではないが、マイクロカプセル中で紫外線吸収剤が十分に溶解した状態であるのが好ましい。ポリウレタン・ポリウレア樹脂の場合、有機溶剤、紫外線吸収剤およびマイクロカプセル壁膜材の三者の合計に対して有機溶剤の割合が、一般に10~60重量%、好ましくは20~60重量%程度の範囲となるように調節するのが望ましい。またアミノアルデヒド樹脂の場合は、使用する紫外線吸収剤が常温で固体の場合は、紫外線吸収剤に対し50~2000重量%、好ましくは1000~10000重量%の範囲となるように調節するのが望ましく、使用する紫外線吸収剤が常温で液体の場合は適宜使用される。

【0022】また、カプセル壁膜材の使用量についても特に限定するものではないが、長期保存によりマイクロカプセル中の有機溶剤が滲み出て感熱記録体の保存性を低下させる恐れがあるため、通常のマイクロカプセルに比較して多量の壁膜材を使用することが好ましく、ポリウレタン・ポリウレア樹脂の場合は、有機溶剤、紫外線吸収剤およびマイクロカプセル壁膜材の三者の合計に対して、壁膜材の割合が35~70重量%、好ましくは35~60重量%の範囲となるように選択するのが望ましい。また、アミノアルデヒド樹脂の場合は、紫外線吸収剤、必要に応じて使用される有機溶剤の合計に対して、壁膜材が30~300重量%、好ましくは35~200重量%の範囲となるように選択するのが望ましい。

(7)

特開平5-221135

11

【0023】さらに、マイクロカプセル化における紫外線吸収剤の使用量については、使用する紫外線吸収剤や有機溶剤の種類などに応じて適宜選択すべきもので特に限定するものではないが、顕著な効果を得るために、ポリウレタン・ポリウレタ樹脂の場合は、有機溶剤、紫外線吸収剤およびマイクロカプセル壁膜材の三者の合計に対して3〜50重量%、好ましくは3〜20重量%程度の紫外線吸収剤量となるように配合するのが望ましい。また、アミノアルデヒド樹脂の場合は、紫外線吸収剤、マイクロカプセル壁膜材及び必要に応じて使用される有機溶剤の三者の合計に対して3〜75重量%、好ましくは3〜50重量%程度の紫外線吸収剤量となるように配合するのが望ましい。

【0024】本発明で使用するマイクロカプセル中には、紫外線吸収剤の他に、必要に応じて酸化防止剤、油溶性蛍光染料、顔料等を添加することもできる。また、マイクロカプセル化の際に、反応促進剤として錫化合物、ポリアミド化合物、エポキシ化合物、ポリアミン化合物などを併用することも可能である。尚、ポリアミン化合物を使用する場合は、耐光性の点で脂肪族ポリアミン化合物を用いるのが望ましい。

【0025】本発明で使用するマイクロカプセルの平均粒子径は、紫外線の吸収効率や記録像の画質等を考慮すると、0.1〜3 μ m、好ましくは0.3〜2.5 μ m程度の範囲となるように調節するのが望ましい。また、マイクロカプセルの保護層中への配合量は、紫外線吸収剤の種類やカプセル中における濃度、さらには目的とする品質等に応じて適宜選択すべきものであるが、一般に保護層の全固形分に対して5〜80重量%、好ましくは20〜70重量%程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0026】本発明において、記録層を構成する塩基性染料としては、各種公知の無色ないしは淡色の塩基性染料が使用でき、具体的には、例えば3、3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-7-N-メチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3、6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -アニリノラクタム、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)

12

アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-(p-トリルイジノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-フルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-n-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3、3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3'-ビス[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ビロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、3,3'-ビス[1,1'-ビス(4-ビロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4,5,6,7-テトラプロモフタリド、3-p-(p-ジメチルアミノアニリノ)アニリノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2,2'-ビス(4-(6'-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-3'-メチルスビロ[フタリド-3,9'-キサンテン-2'-イルアミノ]フェニル)プロパン、3,6,11-トリ(ジメチルアミノ)フルオラン等が挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0027】上記の如き塩基性染料と組み合わせて使用される呈色剤についても各種の材料が公知であり、例えば活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1,5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4-ビス(α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エ

(8)

特開平5-221135

13

チル]ベンゼン、1, 3-ビス〔 α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ〔4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル]スルフィン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-ブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4-クミルフェノール、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、2, 2-ビス〔4-ヒドロキシフェニル]ヘブタン、1, 1-ビス〔4-ヒドロキシフェニル]シクロヘキサゲン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-p-トリルスルホン、ジ〔p-ヒドロキシフェニルチオエチル]エーテル、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオ尿素、4-ヒドロキシ-3', 4'-テトラメチレンビスフェニルスルホン、〔4-ヒドロキシフェニルチオ)酢酸-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)エチルエステル、N-(フェノキシエチル)-4-ヒドロキシフェニルスルホンアミド等のフェノール性化合物、p-クロロ安息香酸亜鉛塩、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸等の芳香族カルボン酸、およびこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属との塩、更にはチオン酸亜鉛のアンチピリン錯体等の有機酸性物質等が例示される。

【0028】塩基性染料と呈色剤との使用比率は、用いる塩基性染料や呈色剤の種類に応じて適宜選択されるものであり、特に限定するものではないが、一般に塩基性染料1重量部に対して1~10重量部、好ましくは1~5重量部程度の呈色剤が使用される。本発明における塩基性染料、呈色剤、且つエポキシ樹脂等を含む感光記録用塗料は、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機により一緒に又は別々に分散するなどして調製される。

【0029】塗液中には通常バインダーとして、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂等の少なくとも一種が、記録層の全固形分に対して5~40重量%、好ましくは15~30重量%程度の範囲で配合される。

【0030】また、塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジブチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

14

ム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、脂肪酸金属塩等の分散剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、消泡剤、蛍光染料、着色染料等が適宜添加される。更に、本発明の紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセル及び固形の紫外線吸収剤を記録層用塗液中にも配合し、一層耐光性を高めることもできる。

【0031】また、塗液中には各種顔料を併用することも可能であり、例えばカオリン、クレイ、炭酸カルシウム、焼成クレイ、焼成カオリン、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土等の無機顔料やスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料等が挙げられる。

【0032】更に、目的に応じて増感剤を併用することもできる。増感剤の具体例としては例えばステアリン酸アミド、メトキシカルボニル-N-ステアリン酸ベンズアミド、N-ベンゾイルステアリン酸アミド、N-エイコサン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、ペン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジブチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、2-ナフトルベンジルエーテル、m-ターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-ジ-p-メチルベンジル、シュウ酸-ジ-p-クロロベンジル、p-ベンジルビスフェニル、トリルビスフェニルエーテル、ジ〔p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1, 2-ジ〔3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ〔4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジ〔4-メトキシフェノキシ)エタン、1, 2-ジ〔4-クロロフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(2-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1, 4-ジ〔フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トルイジン、ジ〔 β -ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ〔ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン等が例示される。これらの増感剤の使用量は特に限定されないが、一般に呈色剤1重量部に対して4重量部以下程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0033】また、効果を損なわない限り目的に応じて記録層の保存性を更に高めるために、保存性改良剤を併用することもできる。かかる保存性改良剤の具体例としては、例えば2, 2'-メチレンビス〔4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-エチレンビス〔4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)2, 2'-メチレンビス〔4-エチル-6-tert-ブチルフェノ

15

ール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-(2,2-プロピリデン)ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(5-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-クロロ-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メトキシ-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ジクロロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)リン酸ソーダ等が挙げられる。

【0034】本発明の感熱記録体は、前記の如く、紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを含有する保護層を有するものであるが、かかる保護層は、マイクロカプセルと水溶性又は水分散性の高分子化合物からなるバインダーとを主成分として構成される。かかるバインダーの具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-ブタジエン共重合体エマ

(9)

特開平5-221135

16

ルジョン、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が例示できるが、中でもアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール及びカルボキシ変性ポリビニルアルコールは、強固なフィルムを形成することができるため特に好ましく用いられる。

【0035】保護層中には、印刷適性やスティッキングをより改善するために、必要に応じて顔料を添加することができるが、その具体例としては、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、結晶カオリン、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料等が挙げられる。その使用量は一般にバインダー成分に対して5~300重量%程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0036】保護層形成用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、前記特定のマイクロカプセル(分散液)、バインダー、必要に応じて添加される顔料等を混合して調製される。更に、保護層用塗液中には、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の増粘剤、ジオクチルスルホホク酸ナトリウム等の界面活性剤(分散剤、湿潤剤)、消泡剤、カリウムバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩等の各種助剤を適宜添加することでもできる。また耐水性を一層向上させるためにグリオキサール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物等の硬化剤を併用することでもできる。

【0037】記録層および保護層の形成方法については特に限定されず、例えばエアナイフコーティング、バリバードコーティング、ピュアードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により記録層用塗液を支持体上に塗布・乾燥した後、更に保護層用塗液を記録層上に塗布・乾燥する等の方法で形成される。なお、支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物等のうちから適宜選択して使用される。また、記録層用塗液の塗布量は乾燥量で2~12g/m²、好ましくは3~10g/m²程度、保護層用塗液の塗布量は乾燥量で0.1~2.0g/m²、好ましくは0.5~1.0g/m²程度の範囲で調節される。

【0038】なお、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層を設け、一層保存性を高めることも可能である。さらに、支持体に下塗り層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施したり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工するなど、感熱記録体製造分野における各種の公知

(10)

特開平5-221135

17

技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0039】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0040】実施例1

① A液調製

加熱装置を備えた攪拌混合容器中に、ポリビニルアルコール【商品名：PVA-217、クラレ社製】の8%水溶液60部を加え、マイクロカプセル製造用水性媒体とした。別に、リン酸トリクレシル12部に、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール2部、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの(3:1)付加物【商品名：タケネートD-110N、武田薬品工業社製、25%の酢酸エチルを含有】18部を溶解して得た溶液を、上記カプセル製造用水性媒体中にTKホモミキサー【モデルHV-M、特殊酸化工業社製】を用いて、平均粒子径が2 μ mとなるように冷却しながら乳化分散した。次いで、この乳化分散液に水50部を加え、攪拌しながら60℃で3時間反応させて紫外線吸収剤を内包したポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる膜を有するマイクロカプセル分散液を調製した。

【0041】② B液調製

3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部、および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎した。

③ C液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部、および水80部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎した。

④ D液調製

1. 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部、および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎した。

【0042】⑤ E液の調製

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299、軟化点97℃】20部、メチルセルロースの5%水溶液5部、および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mになるまで粉碎した。

【0043】⑥ 記録層の形成

B液55部、C液115部、D液80部、E液24部、ポリビニルアルコールの10%水溶液80部、及び炭酸カルシウム35部を混合攪拌して得た記録層用塗液を、60g/m²の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が6g/

18

m²となるように塗布乾燥して記録層を形成した。

【0044】⑦ 保護層の形成

A液220部、アセトアセチル基変成ポリビニルアルコール【商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製】の10%水溶液150部、カオリン【商品名：UW-90、EMC社製】15部、ステアリン酸亜鉛の30%水分散液6部、および水30部からなる組成物を混合攪拌して得た保護層用塗液を、記録層上に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【0045】実施例2

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりにオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-285、軟化点86℃】を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例3

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりにオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【ナガセ化成工業製、商品名：EX-695、軟化点93℃】を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例4

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂【ダウケミカル社製、商品名：XD-7855、軟化点73℃】を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例5

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりにブROM化フェノールノボラック型エポキシ樹脂【軟化点90℃】を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0046】実施例6

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりに1,4-ジグリニルオキシベンゼン【ナガセ化成社製、商品名：EX-203】を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例7

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂【旭化成工業製、商品名：ECN-299】の代わりに4,4'-ジグリニルオキシフェニルスルホンを用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例8

E液調製において、オルソクレゾールノボラック型エポ

10

20

30

40

50

(11)

特開平5-221135

19

キシ樹脂（旭化成工業製、商品名：ECN-299）の代わりにビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。実施例9 A液調製において、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール2部の代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール2部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例10

A液調製において、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール2部の代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール2部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例11

A液調製において、リン酸トリクレジル12部の代わりに、酢酸エチル3部、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール2部の代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール12部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例12

A液調製において、2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール12部の代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-4'-（2-エチルヘキシル）オキシフェニル）ベンゾトリアゾール12部を用いた以外は実施例11と同様にして感熱記録体を得た。

実施例13

A液調製において、酢酸エチル3部の代わりに1-フェニル-1-メチル-1-キシルメタン3部、2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール12部の代わりに、2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール6部及びメチル-3-（3-tert-ブチル-5-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートポリエチレングリコール（分子重約300）との縮合物6部を用いた以外は実施例11と同様にして感熱記録体を得た。

【0047】実施例14

B液調製において、3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニソフルオラン10部の代わりに、3-（N-エチル-N-イソアミル）アミノ-6-メチル-7-アニソフルオラン10部を用いた以外は実施例11と同様にして感熱記録体を得た。

【0048】実施例15

① F液調製

加熱装置を備えた攪拌混合容器中に、ポリアクリル酸の5%水溶液150部を加え、系のpHを4.5に調整して

20

カプセル製造用水性媒体とした。別に、リン酸トリクレジル100部に2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）16部を溶解し、それをカプセル芯物質として上記カプセル製造用水性媒体中にTKホモミキサー（モデルHV-M、特殊機化工業社製）を用いて冷却しながら10,000rpmで15分間乳化分散した。

【0049】この乳化分散液に壁膜材として市販のメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物の30%水溶液190部を加え、90℃で攪拌を続けながら3時間反応させた後、室温まで温度を下げて紫外線吸収剤を内包した、平均粒子径2μmのメラミン-ホルムアルデヒド樹脂壁膜カプセルを調製した。

【0050】F液55部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成社製）の10%水溶液150部、カオリン（商品名：UW-90 EMC社製）15部、30%ステアリン酸亜鉛分散液6部および水30部を混合攪拌して得た保護層塗液を、実施例1で用いた記録層上に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥して、カレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【0051】実施例16

F液調製において、90℃で3時間反応させた後、pHを3.5に下げ、更に80℃で3時間攪拌保温した後、冷却して平均粒子径2.5μmのメラミン-ホルムアルデヒド樹脂壁膜カプセルを調製し、そのカプセル液55部を使用して保護層塗液を調製した以外は、実施例15と同様にして感熱記録体を得た。

実施例17

F液調製においてリン酸トリクレジル100部の代わりにジイソプロピルナフタレン58部を使用し、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール16部の代わりに2-（2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール58部を用いた以外は、実施例15と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】実施例18

① G液調製

焼成クレイ（商品名：アンシレックス、EMC社製、吸油量：110ml/100g）100部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部、および水200部からなる組成物を混合攪拌して下塗層用の塗液を得た。

② 感熱記録体の形成

60g/m²の上質紙の片面に、G液を乾燥後の塗布量が7g/m²となるように塗布乾燥した後、実施例1で用いた記録層用塗料と保護層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【0053】実施例19

C液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホン30部の代わりにビス（4-ヒ

(12)

21

ドロキシフェニルチオエトキシ)メタン30部を用い、さらにD液調製において、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部の代わりにビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン20部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】実施例20

D液調製において、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部の代わりに、2-ナフチルベンジルエーテル20部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例21

D液調製において、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部の代わりに、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン10部と2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール10部を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】実施例22

保護層の形成において、アセトアセチル基変成ポリビニルアルコールの10%水溶液150部の代わりにカルボキシン変成ポリビニルアルコールの10%水溶液150部を用い、カオリン15部の代わりに炭酸カルシウム15部を使用した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0056】比較例1

実施例1の記録層の形成においてE液を加えなかった以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

比較例2

実施例11の記録層の形成においてE液を加えなかった以外は、実施例11と同様にして感熱記録体を得た。

比較例3

A液調整において、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールを用いなかった以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】比較例4

① H液調製

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール10部、メチルセルロースの5%水溶液

特開平5-221135

22

5部、および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 μ mとなるまで粉碎した。

② 感熱記録体の調製

保護層の形成において、A液220部の代わりに上記H液40部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】比較例5

H液調製において、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール10部の代わりに、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール10部を用いた以外は、比較例4と同様にして感熱記録体を得た。

【0059】かくして得られた27種類の感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を(表1)に記載した。

1.〔発色濃度〕感熱記録体評価機(商品名:T.H-PM D、大倉電気社製)を用い、印加電圧24V、パルス時間2msにて各感熱記録体を発色させ、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計[R D-914型、マクベス社製]でビジュアルモードにて測定した。

2.〔耐可塑性〕ポリプロピレンパイプ(40mm ϕ 管)上に塩化ビニルラップフィルム(三井東圧化学株製)を3重に巻き付け、その上に上記評価機で印字発色させた感熱記録体を印字発色面が外になるように挟み、さらにその上から塩化ビニルラップフィルムを3重に巻き付け、30℃で24時間放置した後の印字濃度から耐可塑性を評価した。3.〔耐光性〕各感熱記録体を直射日光に2日間曝した後、地肌部をマクベス濃度計(ブルーフィルター使用)で測定した。

4.〔耐油性〕上記評価機で印字発色させた感熱記録体上に綿実油を滴下し、室温で24時間放置した後の記録像の状態を目視により評価した。

【0060】

○ ----- △ ----- ×

優れている

劣っている

【0061】

【表1】

(13)

特開平5-221135

23

24

	紫外線吸 収剤使用 量 (g/m ²)	未 処 理		耐光性	耐可塑	耐油性
		地肌部	記録部 濃 度	地肌部	記録部 濃 度	記録部
実施例 1	0.21	0.07	1.24	0.12	1.12	○
実施例 2	0.21	0.08	1.23	0.10	1.16	○
実施例 3	0.21	0.07	1.22	0.12	1.10	○
実施例 4	0.21	0.08	1.24	0.12	1.12	○
実施例 5	0.21	0.07	1.23	0.12	1.09	○
実施例 6	0.21	0.07	1.25	0.12	1.04	○
実施例 7	0.21	0.07	1.24	0.12	1.12	○
実施例 8	0.21	0.07	1.28	0.12	1.05	○
実施例 9	0.21	0.07	1.23	0.12	1.11	○
実施例 10	0.21	0.07	1.21	0.10	1.14	○
実施例 11	1.20	0.06	1.24	0.09	1.10	○
実施例 12	1.20	0.07	1.20	0.10	1.13	○
実施例 13	1.20	0.07	1.25	0.10	1.16	○
実施例 14	1.20	0.07	1.26	0.10	1.12	○
実施例 15	0.21	0.07	1.23	0.12	1.09	○
実施例 16	0.21	0.07	1.23	0.12	1.11	○
実施例 17	1.20	0.07	1.24	0.10	1.12	○
実施例 18	0.21	0.07	1.29	0.12	1.16	○
実施例 19	0.21	0.08	1.24	0.12	1.12	○
実施例 20	0.21	0.08	1.23	0.12	1.07	○
実施例 21	0.48	0.08	1.23	0.10	1.11	○
実施例 22	0.21	0.07	1.23	0.12	1.09	○
比較例 1	0.21	0.07	1.24	0.12	0.53	△
比較例 2	1.20	0.08	1.22	0.10	0.51	△
比較例 3	—	0.08	1.24	0.31	1.12	○
比較例 4	1.11	0.08	1.10	0.18	0.21	×
比較例 5	1.11	0.06	1.14	0.23	0.18	×

【0062】

【発明の効果】〔表1〕の結果から明らかなように、本発明の感熱記録体は、いずれも記録像の可塑性に対する

保存性に極めて優れ、しかも光暴露に対して地肌部の密度も少ない記録体であった。